

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 196 20 861 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
**C 25 B 3/04**  
C 25 B 11/04  
C 07 B 31/00  
C 07 C 233/09  
C 07 C 211/12  
C 07 C 255/24  
C 07 C 33/22  
C 07 C 35/08  
C 07 C 231/10  
C 07 C 209/48  
C 07 C 253/30  
C 07 C 29/132  
// C07D 263/44,  
521/00

⑯ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Vertreter:  
Bardelle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter,  
Geissler & Partner Patent- und Rechtsanwälte, 68165  
Mannheim

⑯ Erfinder:  
Huber, Günther, Dipl.-Ing., 67071 Ludwigshafen, DE;  
Weiper-Idelmann, Andreas, Dr., 68163 Mannheim,  
DE; Kramer, Andreas, Dr., 27793 Wildeshausen, DE;  
Golombek, Rolf, Dr., 67435 Neustadt, DE; Frede,  
Markus, Dr., 69214 Eppelheim, DE; Spiske, Luise,  
Dr., 64342 Seeheim-Jugenheim, DE; Schehlmann,  
Karl-Heinz, 67105 Schifferstadt, DE; Steuer, Volker,  
67245 Lambsheim, DE

⑯ Verfahren zur elektrochemischen Reduktion organischer Verbindungen

⑯ Verfahren zur elektrochemischen Reduktion einer organischen Verbindung durch in Kontakt bringen einer organischen Verbindung mit einer Kathode, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode einen Träger aus einem elektrisch leitfähigen Material und eine darauf in situ durch Anschwemmen gebildete, elektrisch leitfähige, kathodisch polarisierte Schicht umfaßt.

DE 196 20 861 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Reduktion organischer Verbindungen.

Bislang wurde die elektrochemische Reduktion von organischen Verbindungen industriell nur in Ausnahmefällen, z. B. zur kathodischen Dimerisierung von Acrylnitril, genutzt. Die industrielle Nutzung der elektrochemischen Reduktion an Kathoden ist bis jetzt wegen wirtschaftlich unzureichender Stromdichten und damit zu kleinen Raum-Zeit-Ausbeuten (RZA), zu geringen Stromausbeuten, der Bildung von Wasserstoff, zu geringen Selektivitäten im Hinblick auf mehrere mögliche Reduktionsschritte, mangelnder Verfügbarkeit der speziellen katalytisch aktiven Kathoden im technischen Maßstab und/oder zu kurzen Standzeiten der katalytisch aktiven Kathoden nicht möglich gewesen.

Eine computergestützte Simulation für die elektrochemische Hydrierung von Glucose wird von V. Anantharaman et al. in J. Electrochem. Soc., 141, S. 2742–2752 (1994) beschrieben, wobei die Ergebnisse dieser Simulation mit experimentellen Daten von K. Park et al., die in J. Electrochem. Soc., 132, S. 1850 ff. (1985) bzw. in J. Appl. Electrochem., 16, S. 941 ff. (1986) veröffentlicht wurden, verglichen werden. Wie sich aus dieser Publikation ergibt, wird auch bei dieser Reaktion, die unter Verwendung eines Durchflußreaktors mit einer Glasfritte und darin eingebettetem pulverförmigem Raney-Nickel als elektrisch leitfähige Substanz als Kathode durchgeführt wird, Wasserstoff gebildet.

Ferner ist aus Veröffentlichungen zur präparativen organischen Elektrochemie (z. B. Electrochimica Acta, 39, S. 2109–2115 (1994)) bekannt, daß Anoden und Kathoden, die in der präparativen Elektrochemie eingesetzt werden, spezielle elektrochemische Eigenschaften aufweisen müssen. Die Herstellung solcher Elektroden erfolgt häufig durch Beschichtung von metallischen oder kohleartigen Trägerelektroden durch entsprechend angepaßte Beschichtungsmethoden wie Plasmaspritzen, Tränken und Einbrennen, Heißpressen usw. (s. anstelle vieler EP-B 0 435 434).

Nachteilig ist bei diesen etablierten Herstellungsverfahren, daß die Elektroden nach einer Inaktivierung der katalytisch wirksamen Schicht häufig aus dem Elektrolyseapparat ausgebaut und einer externen Regenerierung zugeführt werden müssen, so daß kurze Katalysatorstandzeiten eine wirtschaftliche Nutzung des elektrochemischen Synthesystems ausschließen. Ein weiterer Nachteil besteht in der aufwendigen Herstellung der katalytisch aktiven Schicht als solcher und den Schwierigkeiten beim Erreichen einer ausreichenden Verbindung mit der Trägerelektrode. Der Entwicklungsaufwand für ein klassisches Elektrodenbeschichtungsverfahren rechtzeitig sich wirtschaftlich häufig nur bei größeren technischen Prozessen, wie der Chloralkalielektrolyse oder der kathodischen Dimerisierung von Acrylnitril. Der Einsatz handelsüblicher heterogener Katalysatoren verbietet sich häufig deshalb, weil eine thermische Veränderung bei thermischen Beschichtungsverfahren oder eine Abdeckung der aktiven Bereiche bei Kaltklebeverfahren nicht ausgeschlossen werden kann.

Eine katalytisch aktive Elektrode, die als durchströmte Filterschicht aus einer Suspension von feindispersem Katalysatormaterial auf einem porösen Grundkörper ausgeführt ist, wird gemäß der EP-B 0 479 052 in einem Verfahren zur Abscheidung von Metallionen aus Prozeß- und Abwässern verwendet.

Angesichts des oben dargelegten Standes der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Reduktion organischer Verbindungen bereitzustellen, das einerseits hohe Raum-Zeit-Ausbeuten liefert, eine hohe Selektivität bei mehrfach reduzierbaren Verbindungen ermöglicht, das die Bildung von Wasserstoff während der Reduktion vermeidet und im industriellen Maßstab anwendbar ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mittels eines Verfahrens zur elektrochemischen Reduktion einer organischen Verbindung durch in Kontakt bringen der organischen Verbindung mit einer Kathode, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode einen Träger aus einem leitfähigen Material und eine darauf in situ durch Anschwemmen gebildete, elektrisch leitfähige, kathodisch polarisierte Schicht umfaßt.

Dabei wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens im Betriebszustand die katalytisch aktive Elektrode durch den Druckverlust an der durch Anschwemmen gebildeten, elektrisch leitfähigen, kathodisch polarisierten Schicht stabilisiert. Zur Regenerierung kann die katalytisch aktive Elektrode durch Strömungsumkehr wieder suspendiert und beispielsweise durch Filtration oder Absaugen ausgetragen werden. Somit wird die Reduktion organischer Verbindungen an einem System durchgeführt, das geeignet ist, eine katalytisch aktive Elektrode im Prozeß zu bilden und zu zerlegen, wobei lediglich Eingriffe notwendig sind, die in der betrieblichen Praxis eines chemischen Betriebes schon etabliert sind, wie das Schalten von Pumpen und Stellgliedern.

Als Träger für die elektrisch leitfähige, kathodisch polarisierte Schicht werden elektrisch leitfähige Materialien verwendet. Dabei sind beispielsweise Materialien wie Edelstahl, Stahl Nickel, Nickel-Legierungen, Tantal, platinierter Tantal, Titan, platinierter Titan, Graphit, Elektrodenkohle und ähnliche Materialien sowie deren Mischungen zu nennen.

Vorzugsweise liegen die Träger als durchlässig poröses Material vor.

Diese können in Form handelsüblicher Filtergewebe aus Metallräten oder Kohlefasern gewebt sein. Geläufig sind z. B. Filtergewebe nach Art der Leinenbindung, der Körperbindung, der Körpertressenbindung, der Tressenbindung und der Satinbindung. Ferner können auch gelochte Metallfolien, Metallfilze, Graphitfilze, Kantenspaltfilter, Siebe oder poröse Sinterkörper als großflächige Träger in Form von Platten oder Kerzen eingesetzt werden. Die Porenweite des Trägers beträgt im allgemeinen 5 bis 300 µm, vorzugsweise 50 bis 200 µm. Bei der Ausführung des Trägers ist stets darauf zu achten, daß dieser eine möglichst groß freie Fläche besitzt, damit bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens lediglich geringe Druckverlust zu überwinden sind. Üblicherweise besitzen die im Rahmen des vorliegenden Verfahrens gut verwendbaren Träger vorzugsweise mindestens ungefähr 30%, weiter bevorzugt mindestens ungefähr 20% und insbesondere ungefähr 50% freie Fläche, wobei die freie Fläche maximal ungefähr 70% beträgt.

Als elektrisch leitfähiges Material für die elektrisch leitfähige, kathodisch polarisierte Schicht können all

elektrisch leitfähigen Materialien verwendet werden, solange es möglich ist, aus diesen durch Anschwemmen an den oben definierten Träger eine Schicht zu bilden.

Vorzugsweise enthält die kathodisch polarisierte Schicht mindestens ein Metall, mindestens ein leitfähiges Metalloxid, oder mind. stens ein kohleartiges Material, wie z. B. Kohle, insbesondere Aktivkohle, Ruße oder Graphite, oder Gemische aus zweien oder mehr davor.

Als Metalle werden vorzugsweise alle klassischen Hydriermetalle, insbesondere die Metalle der I., II. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems, insbesondere Co, Ni, Fe, Ru, Rh, Re, Pd, Pt, Os, Ir, Ag, Cu, Zn, Pb und Cd, verwendet. Dabei werden Ni, Co, Ag und Fe vorzugsweise als Raney-Ni, Raney-Co, Raney-Ag und Raney-Fe, die ggf. durch Fremdmetalle wie Mo, Cr, Au, Mn, Hg, Sn oder andere Elemente des Periodensystems, insbesondere S, Se, Te, Ge, Ga, P, Pb, As, Bi und Sb dotiert sein können, verwendet.

Die erfindungsgemäß verwendeten Metalle liegen vorzugsweise in feinverteilter und/oder aktivierter Form vor.

Ferner können auch leitfähige Metalloxide, wie z. B. Magnetit, eingesetzt werden.

Außerdem kann die kathodisch polarisierte Schicht auch durch alleiniges Anschwemmen des oben definierten kohleartigen Materials gebildet werden.

Darüber hinaus kann die Kathode dadurch *in situ* aufgebaut werden, daß die oben genannten Metalle und leitfähigen Oxide jeweils auf kohleartigen Materialien, insbesondere Aktivkohle, am Träger angeschwemmt werden.

Dabei sind insbesondere Schichten, die Pd/C, Pt/C, Ag/C, Ru/C, Re/C, Rh/C, Ir/C, Os/C und Cu/C enthalten, zu nennen, wobei diese wiederum durch Fremdmetalle oder andere Elemente des Periodensystems, vorzugsweise S, Se, Te, Ge, Ga, P, Pb, As, Bi und Sb dotiert sein können.

Außerdem können die oben genannten Metalle in Form von Nanoclustern, deren Herstellung z. B. in der DE-A-44 08 512 beschrieben ist, auf Oberflächen, wie z. B. Metallen und kohleartigen Materialien, an den Träger angeschwemmt werden.

Darüber hinaus kann die kathodisch polarisierte Schicht ein elektrisch leitfähiges Hilfsmaterial enthalten, das die Haftung der oben definierten Metalle, Metalloxide oder Nanocluster auf dem Träger verbessert oder die Oberfläche der Kathode vergrößert, wobei elektrisch leitfähige Oxide wie Magnetite und Kohle, insbesondere Aktivkohle, Ruße, Kohlefaser und Graphite zu nennen sind.

In einer weiteren Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens wird eine Kathode verwendet, die dadurch erhalten wird, daß zunächst das elektrisch leitfähige Hilfsmaterial auf den Träger angeschwemmt wird und anschließend dieses Hilfsmaterial *in situ* durch Reduktion von Salzen von Metallen der I., II. und/oder VIII. Nebengruppe an der beschichteten Elektrode mit diesen Metallen dotiert wird. Als Salze der o.g. Metalle werden vorzugsweise Metallhalogenide, -phosphate, -sulfate, -chloride, -carbonate, -nitrates sowie die Metallsalze organischer Säuren, vorzugsweise Formiate, Acetate, Propionate und Benzoate, insbesondere bevorzugt Acetate, eingesetzt.

Die erfindungsgemäß verwendete Kathode wird dabei *in situ* dadurch aufgebaut, daß die o.g. Metalle oder Metalloxide direkt oder nach dem Aufbringen des elektrisch leitfähigen Hilfsmaterials an den Träger angeschwemmt werden.

Die mittlere Teilchengröße der die oben definierte Schicht bildenden Teilchen sowie die Dicke der Schicht wird stets so gewählt, daß ein optimales Verhältnis von Filterdruckverlust und hydraulischem Durchsatz gewährleistet und ein optimaler Stoffaustausch möglich ist. Im allgemeinen beträgt die mittlere Teilchengröße ungefähr 1 bis ungefähr 400 µm, vorzugsweise ungefähr 30 bis ungefähr 150 µm, die Dicke der Schicht beträgt im allgemeinen ungefähr 0,5 mm bis ungefähr 20 mm, vorzugsweise ungefähr 1 bis ungefähr 5 mm.

Dabei ist zu beachten, daß im erfindungsgemäßen Verfahren im allgemeinen die Porenweite des Trägers den mittleren Durchmesser der die Schicht bildenden Teilchen übersteigt, so daß zwei oder mehr Teilchen während des Ausbildens der Schicht auf dem Träger über die Zwischenräume hinweg Brücken bilden, was den Vorteil hat, daß durch die Bildung der Schicht auf dem Träger keine nennenswerte Strömungsbehinderung für die die zu reduzierende organische Verbindung enthaltende Lösung entsteht. Vorzugsweise ist die Porenweite des Trägers ungefähr zwei- bis ungefähr viermal so groß wie die mittlere Teilchengröße der die Schicht bildenden Partikel. Selbstverständlich können im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Träger mit Porenweiten eingesetzt werden, die geringer als die mittlere Teilchengröße der die Schicht bildenden Partikel sind, wobei dann jedoch sehr genau auf die von der sich ausbildenden Schicht ausgehende Strömungsbehinderung zu achten ist.

Wie oben bereits angedeutet, wird die erfindungsgemäß verwendete Kathode *in situ* durch Anschwemmen der die Schicht bildenden Bestandteile an den elektrisch leitfähigen Träger gebildet, wobei die die Schicht bildenden Teilchen enthaltende Lösung solange den Träger durchströmt, bis der gesamte Feststoffanteil dieser Lösung angeschwemmt bzw. festgehalten wird.

Nach Beendigung der Reduktion bzw. bei Verbrauch der katalytisch aktiven Schicht kann diese durch einfaches Umschalten der Strömungsrichtung vom Träger getrennt und unabhängig von der Reduktion entsorgt oder regeneriert werden. Nachdem die verbrauchte Schicht vollständig aus dem System entfernt wurde, ist es dann aufs Neue möglich, den Träger wiederum mit den die Schicht bildenden Teilchen zu beschichten und, nach vollständiger Anschwemmung dieser Teilchen, die Reduktion der organischen Verbindung fortzusetzen.

Die Stromdichten innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens betragen im allgemeinen ungefähr 100 bis ungefähr 10.000 A/m<sup>2</sup>, vorzugsweise ungefähr 1.000 bis ungefähr 4.000 A/m<sup>2</sup>.

Der Durchsatz der die zu reduzierenden organischen Verbindungen enthaltenden Lösung beträgt im allgemeinen ungefähr 1 bis ungefähr 4.000 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup> × h), vorzugsweise ungefähr 50 bis ungefähr 1.000 m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup> × h). Bei einem Systemdruck von im allgemeinen ungefähr 1 × 10<sup>4</sup> Pa (absolut) bis ungefähr 4 × 10<sup>6</sup> Pa, vorzugsweise ungefähr 4 × 10<sup>4</sup> Pa bis ungefähr 1 × 10<sup>6</sup> Pa beträgt der Druckverlust in der Schicht bei den erfindungsgemäß verwendeten Durchsätzen ungefähr 1 × 10<sup>4</sup> Pa bis ungefähr 2 × 10<sup>5</sup> Pa, vorzugsweise ungefähr 2,5 × 10<sup>4</sup> Pa bis

ungefähr  $7,5 \times 10^4$  Pa.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen ungefähr  $-10^\circ\text{C}$  bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemischs durchgeführt, wobei jedoch Temperaturen zwischen ungefähr  $20^\circ\text{C}$  und ungefähr  $50^\circ\text{C}$ , insbesondere in der Nähe von Raumtemperatur, bevorzugt sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Abhängigkeit der zu reduzierenden Verbindung in saurem, d. h. bei einem pH-Wert, der unter 7, vorzugsweise bei  $-2$  bis  $5$ , weiter bevorzugt bei  $0$  bis  $3$  liegt, in neutralem, d. h. bei einem pH-Wert von ungefähr  $7$ , und in basischem, d. h. bei einem pH-Wert, der über  $7$ , vorzugsweise bei  $9$  bis  $14$  und insbesondere bei  $12$  bis  $14$  liegt, Medium durchgeführt werden.

Insbesondere bevorzugt wird die Reaktion bei Normaldruck und bei Raumtemperatur durchgeführt.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens hat die Art des verwendeten Zellentyps, die Form und die Anordnung der Elektroden keinen entscheidenden Einfluß, so daß prinzipiell alle in der Elektrochemie üblichen Zellentypen verwendet werden können.

Beispielhaft genannt seien die beiden folgenden Apparatevarianten:

#### a) ungeteilte Zellen

Ungeteilte Zellen mit planparalleler Elektrodenanordnung oder kerzenförmigen Elektroden kommen bevorzugt dann zum Einsatz, wenn weder Edukte noch Produkte in störender Weise durch den Anodenprozeß verändert werden oder miteinander reagieren. Vorzugsweise werden die Elektroden planparallel angeordnet, weil bei dieser Ausführungsform bei kleinem Elektrodenspalt ( $1\text{ mm}$  bis  $10\text{ mm}$ , vorzugsweise  $3\text{ mm}$ ) eine homogene Stromverteilung gegeben ist.

#### b) geteilte Zellen

Geteilte Zellen mit planparalleler Elektrodenanordnung oder kerzenförmigen Elektroden kommen vorzugsweise dann zum Einsatz, wenn der Katholyt vom Anolyten getrennt sein muß, um z. B. chemische Nebenreaktionen auszuschließen oder um die nachfolgende Stofftrennung zu vereinfachen. Als Trennmedium können Ionen-austauschermembranen, mikroporöse Membranen, Diaphragmen, Filtergewebe aus nichtelektronenleitenden Materialien, Glasfritten sowie poröse Keramiken eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Ionenaustauschermembranen, insbesondere Kationenaustauschermembranen, verwendet, wobei darunter wiederum solche Membranen vorzugsweise verwendet werden, die aus einem Copolymer aus Tetrafluorethylen und einem perfluorierten Monomer, das Sulfogruppen enthält, bestehen. Vorzugsweise werden auch bei geteilten Zellen die Elektroden planparallel angeordnet, da bei dieser Ausführungsform bei kleinen Elektrodenspalten (zwei Spalte zu je  $0\text{ mm}$  bis  $10\text{ mm}$ , bevorzugt anodisch  $0\text{ mm}$ , kathodisch  $3\text{ mm}$ ) eine homogene Stromverteilung gegeben ist. Vorzugsweise liegt das Trennmedium direkt auf der Anode.

Beiden Apparatevarianten gemeinsam ist die Ausführung der Anode. Als Elektrodenmaterialien kann man im allgemeinen perforierte Materialien, wie Netze, Streckmetallbleche, Lamellen, Profilstange, Gitter und glatte Bleche verwenden. Bei der planparallelen Elektrodenanordnung geschieht dies in Form ebener Flächen, bei der Ausführungsform mit kerzenförmigen Elektroden in Form einer zylindrischen Anordnung.

Die Wahl des Anodenwerkstoffes bzw. seiner Beschichtung ist abhängig vom Lösungsmittel des Anolyten. So werden in organischen Systemen vorzugsweise Graphitelektroden eingesetzt, während in wäßrigen Systemen vorzugsweise Werkstoffe oder Beschichtungen mit geringer Sauerstoffüberspannung eingesetzt werden. Für saure Anolyte sind dabei beispielhaft Titan- oder Tantalträger mit elektrisch leitenden Zwischenschichten, auf welche elektrisch leitende Mischoxide der IV. bis VI. Nebengruppe aufgebracht werden, die mit Metallen oder Metallociden der Platingruppe dotiert sind, zu nennen. Bei basischen Anolyten kommen bevorzugt Eisen- oder Nickelanoden zum Einsatz.

Als Lösungsmittel sind prinzipiell alle protischen Lösungsmittel, d. h. Lösungsmittel, die Protonen enthalten oder freisetzen und/oder Wasserbrückenbindungen ausbilden können, wie z. B. Wasser, Alkohole, Amine, Carbonsäuren usw., ggf. im Gemisch mit aprotisch polaren Lösungsmitteln, wie z. B. THF, im erfindungsgemäßen Verfahren zu verwenden. Vorzugsweise werden dabei wegen der aufrecht zu erhaltenden Leitfähigkeit niedere Verbindungen eingesetzt. Weiter bevorzugt wird Wasser, ggf. als Gemisch mit einem oder mehreren der o.g. Alkohole, Ether und DMF eingesetzt, wobei ein Gemisch aus Wasser mit Methanol, THF oder DMF insbesondere bevorzugt ist.

Alternativ zu den oben erwähnten Alkoholen können auch die korrespondierenden Säuren oder Amine eingesetzt werden.

Als Carbonsäuren werden vorzugsweise Fettsäuren eingesetzt. Dabei sind zu nennen: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure.

Sofern organische Verbindungen eingesetzt werden, die in den o.g. Lösungsmitteln nicht löslich sind, können diese jedoch auch problemlos durch oberflächenaktive Substanzen, insbesondere höhere Alkohole als Lösungsmittel oder Lösungsmittelzusatz in Lösung gebracht werden, wobei insbesondere Fettalkohole zu nennen sind. Unter Fettalkoholen sind dabei die folgenden Alkohole zu verstehen:

1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, 1-Nonanol, 1-Decanol, 1-Undecanol, 10-Undecen-1-ol, 1-Dodecanol, 1-Tri-d canol, 1-Ttradecanol, 1-Pentadecanol, 1-Hexadecanol, 1-Heptadecanol, 1-Octadecanol.

Dabei sind selbstverständlich auch die entsprechend  $n$  Alkohole, die die Hydroxylgruppe an anderen Kohlenstoffatomen enthalten, erfindungsgemäß einsetzbar.

Bei der Verwendung höherer Alkohole bzw. höherer Carbonsäuren oder höherer Amine ist zu beachten, daß die Umsetzung dann bei relativ hohen Temperaturen durchgeführt werden muß, um die Viskosität der erhaltenen Lösungen in einem für die Durchführung der Umsetzung tolerierbaren Bereich zu halten.

Im allgemeinen wird die erfundungsgemäße Reduktion in Gegenwart eines Hilfselektrolyten vorgenommen. Die Zugabe desselben dient zur Einstellung der Leitfähigkeit der Elektrolyselösung und/oder zur Steuerung der Selektivität der Reaktion. Der Gehalt des Elektrolyten liegt in der Regel bei einer Konzentration von ungefähr 0, 1 bis ungefähr 10, vorzugsweise ungefähr 1 bis ungefähr 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Reaktionsgemisch. Als Hilfselektrolyt kommen Protonensäuren, wie z. B. organische Säuren, wobei Methylsulfonsäure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure genannt werden können, und mineralische Säuren, wie z. B. Schwefelsäure und Phosphorsäure, in Betracht. Ferner können als Hilfselektrolyte auch Neutralsalze verwendet werden. Als Kationen kommen dabei Metallkationen von Lithium, Natrium, Kalium, aber auch Tetraalkylammoniumkationen, wie z. B. Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrabutylammonium und Dibutylidimethylammonium in Frage. Als Anionen sind zu nennen: Fluorid, Tetrafluoroborat, Sulfonate, wie z. B. Methylsulfonat, Benzolsulfonat, Toluolsulfonat, Sulfate, wie z. B. Sulfat, Methylsulfat, Ethylsulfat, Phosphate, wie z. B. Methylphosphat, Ethylphosphat, Dimethylphosphat, Diphenylphosphat, Hexafluorophosphat, Phosphonate, wie z. B. Methylphosphonatmethylester und Phenylphosphonatmethylester.

Weiterhin sind auch basische Verbindungen, wie z. B. Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxide, -carbonate, -hydrogencarbonate und -alkoholate einsetzbar, wobei als Alkoholatanionen Methylat, Ethylat, Butylat und Isopropylat vorzugsweise eingesetzt werden.

Als Kationen in diesen basischen Verbindungen kommen wieder die oben genannten Kationen in Frage.

Wie sich aus dem oben Gesagten unmittelbar ergibt, kann das erfundungsgemäße Verfahren nicht nur unter Verwendung einer homogenen Lösung der zu reduzierenden organischen Verbindung in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt werden, sondern auch in einem Zweiphasensystem bestehend aus einer Phase enthaltend mindestens ein organisches Lösungsmittel wie oben definiert und die zu reduzierende organische Verbindung, und einer zweiten, wasserhaltigen Phase.

Die erfundungsgemäße elektrochemische Reduktion kann entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Bei beiden Reaktionsführungen wird zunächst die Kathode in situ dadurch hergestellt, daß man sich auf dem Träger eine katalytisch wirksame Schicht durch Anschwemmen gebildet wird. Dazu läßt man den Träger solange von einer Suspension des fein verteilten Metalls und/oder des leitfähigen Metalloxids und/oder des Nanoclusters und/oder des kohleartigen Materials, also des Materials, das angeschwemmt werden soll, durchströmen, bis sich im wesentlichen die gesamte Menge des in der Suspension enthaltenen Materials an dem Träger befindet.

Ob dies der Fall ist, läßt sich beispielsweise visuell dadurch erkennen, daß die zu Beginn der Anschwemmung trübe Suspension klar wird.

Sofern zusätzlich eine Zwischenschicht angeschwemmt werden soll, wird der Träger durch eine Suspension des die Zwischenschicht bildenden Materials solange durchströmt, bis sich im wesentlichen die gesamte eingesetzte Menge am Träger befindet. Anschließend wird zum Anschwemmen des die kathodisch polarisierte Schicht bildenden Materials wie oben beschrieben verfahren.

Bei der Verwendung einer Zwischenschicht ist es darüber hinaus möglich, den mit einer Zwischenschicht versehenen Träger mit einer Lösung oder einer Suspension eines Metallsalzes eines Metalls, mit dem die Trägerschicht dotiert werden soll, zu durchströmen, und durch Anlegen einer geeigneten Spannung an die Zelle in dieser Lösung bzw. Suspension vorhandenen Metallkationen in situ an der Kathode zu reduzieren.

Nach Beendigung der Herstellung der Kathode wird anschließend die zu reduzierende organische Verbindung dem System zugeführt und durch Einbringen einer vorher genau definierten Strommenge in das System reduziert. Durch die exakte Steuerung der zugeführten Strommenge ist es im Rahmen des erfundungsgemäßen Verfahrens möglich, auch teilreduzierte Verbindungen zu isolieren.

Bei der vollständigen Reduktion der als Edukte verwendeten organischen Verbindungen liegen die Selektivitäten bei mindestens 70%, im allgemeinen über 80% und bei besonders glatt verlaufenden Reduktionen bei größer 95%.

Während der Isolation des hergestellten Produkts kann evtl. verbrauchter Katalysator ausgewechselt werden, indem in der Elektrolysezelle die Strömungsrichtung umgekehrt wird, wodurch die angeschwemmte Schicht den Kontakt mit dem Träger verliert und z. B. durch Absaugen oder Filtration der diese enthaltenden Lösung oder Suspension entfernt werden kann.

Danach kann die Schicht wie oben beschrieben erneut aufgebaut werden und anschließend neues Edukt zugeführt und umgesetzt werden.

Ferner können die Schritte Umsetzung (Reduktion), Erneuerung des Katalysators und erneute Umsetzung (Reduktion) auch im Wechsel durchgeführt werden, indem zunächst die Kathode wie oben beschrieben durch Anschwemmen in situ hergestellt wird, anschließend die zu reduzierende organische Verbindung zugeführt und diese umgesetzt wird, nach beendeter Umsetzung die Strömungsrichtung innerhalb der Elektrolysezelle geändert wird und der verbrauchte Katalysator, z. B. durch Abfiltrieren, entfernt wird, anschließend die Kathode wiederum mit frischem die kathodisch polarisierte Schicht bildenden Material aufgebaut wird und danach weiter reduziert wird.

Selbstverständlich kann dieser Wechsel zwischen Umsetzung, Entfernen der verbrauchten Schicht und Erneuerung der Kathode beliebig oft wiederholt werden, was dazu führt, daß das erfundungsgemäße Verfahren nicht nur diskontinuierlich, sondern auch kontinuierlich durchgeführt werden kann, was insbesondere zu extrem niedrigen Stillstandszeiten bei der Regenerierung oder beim Wechseln des Katalysators führt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfundungsgemäßen Verfahrens wird die Elektrolyseeinheit, bestehend aus mindestens einer Kathode mit einem gemeinsamen Katholytkreislauf, stationär als homogen

kontinuierlicher Reaktor betrieben. Das bedeutet, daß nach einmaligem Anschwemmen des Katalysators ein definierter Konzentrationspegel an Edukten und Produkten gehalten wird. Dazu wird die Reaktionslösung ständig über die elektrochemisch aktive Kathode im Kreis gepumpt und dem Kreislauf kontinuierlich Edukt zugeführt, wobei aus dem Kreislauf ständig Produkt entnommen wird, so daß der Reaktorinhalt über die Zeit konstant bleibt.

Der Vorteil dieser Prozeßführung im Vergleich zur diskontinuierlichen Reaktionsführung besteht in der einfacheren Verfahrensführung mit geringerem Apparateaufwand.

Dem reaktionstechnischen Nachteil, daß entweder ungünstige Konzentrationsverhältnisse (d. h. niedrige Eduktkonzentrationen und hohe Produktkonzentrationen am Endpunkt der Reaktion) oder ein höherer Trennaufwand bei der Aufarbeitung in Kauf genommen werden muß, kann mit folgender apparativen Anordnung, die insbesondere bevorzugt ist, begegnet werden:

Es werden mindestens zwei Elektrolyseeinheiten in Reihe geschaltet, wobei der ersten Einheit das Edukt zugeführt und der letzten Einheit das Produkt entnommen wird. Durch diese Fahrweise wird erreicht, daß in der (den) ersten Elektrolyseeinheit(en) bei deutlich günstigeren Konzentrationsprofilen gearbeitet wird als in der (den) letzten Einheit(en). Damit werden im Durchschnitt über alle Elektrolyseeinheiten, verglichen mit einer Reaktionsführung, bei der die Elektrolyseeinheiten parallel betrieben werden, höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erreicht.

Diese Kaskadenschaltung der Elektrolyseeinheiten ist insbesondere dann von Vorteil, wenn die geforderte Produktionskapazität ohnehin die Installation mehrerer Elektrolyseeinheiten erfordert.

Als organische Verbindungen sind im erfundungsgemäßen Verfahren prinzipiell alle organischen Verbindungen mit reduzierbaren Gruppen als Edukte einsetzbar. Dabei können als Produkte, in Abhängigkeit von der insgesamt zugegebenen Strommenge, sowohl teilweise reduzierte Verbindungen als auch vollständig reduzierte Verbindungen erhalten werden. So kann beispielsweise ausgehend von einem Alkin das korrespondierende Alken ebenso erhalten werden wie das entsprechende vollständig hydrierte bzw. reduzierte Alkan.

Durch das erfundungsgemäße Verfahren können insbesondere folgende Klassen organischer Verbindungen reduziert werden:

Organische Verbindungen, die die folgende Struktureinheit aufweisen:



Die obige Definition umfaßt alle organischen Verbindungen, die mindestens eine C—C-Doppelbindung aufweisen, wie z. B. ungesättigte Carbonsäuren, aromatische Verbindungen, die durch eine oder mehrere Alkenylgruppen substituiert sind, sowie Verbindungen der allgemeinen Formel (A)



wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine Alkyarylgruppe, eine Alkoxyalkylgruppe, eine Alkoxygruppe oder eine Acylgruppe sind.

Organische Verbindungen, die die Struktureinheit (II) aufweisen:



Die obige Definition umfaßt alle organischen Verbindungen, die mindestens eine C—C-Dreifachbindung aufweisen, wie z. B. die Verbindungen der allgemeinen Formel (B),

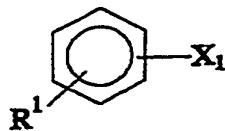


wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> wie oben definiert sind.

Organische Verbindungen, die die Struktureinheit (III) aufweisen:



Die obige Definition umfaßt alle organischen Verbindungen, die mindestens einen aromatischen Ring der obigen Form I aufweisen, wie z. B. alle aromatischen monocyclischen oder polycyclischen Kohlenwasserstoffe sowie monocyclische substituierte aromatische Verbindungen der allgemeinen Formel (C)



(C)

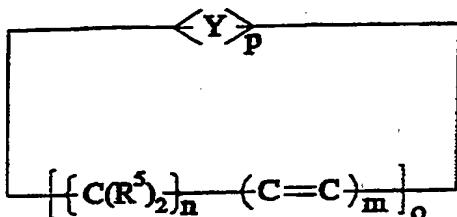
5

wobei

R¹ wie oben definiert ist und

X¹ ein Halogenatom, eine Alkoxygruppe, eine NR'R''-Gruppe, eine SR'-Gruppe und eine P(R')₂-Gruppe sein kann, wobei R' und R'' gleich oder verschieden sein können und wie oben für R¹ bis R⁴ definiert sind.

Organische Verbindungen, die die Struktureinheit (IV) aufweisen



(IV)

15

20

wobei

Y eine NR'-, P(R')₃-Gruppe, Sauerstoff und/oder Schwefel ist und R' wie oben definiert ist,

25

R⁵ wie oben für R¹ bis R⁴ definiert sein kann und darüber hinaus Halogen sein kann, und

n eine ganze Zahl von 1 bis 6, m eine ganze Zahl von 1 bis 4 und o und p eine ganze Zahl von 1 bis 3 sind, wobei die maximale Anzahl der Ringatome 12 beträgt.

Die obige Definition umfaßt alle organischen Verbindungen, die mindestens einen heterocyclischen Ring aufweisen, wie z. B. 5-, 6- oder höhergliedrige, ungesättigte Heterocyclen, die 1 bis 3 Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom enthalten, beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel (D)

30



(D)

35

wobei Y, X¹ und R¹ wie oben definiert sind.

Organische Verbindungen, die die Struktureinheit (V) aufweisen

40



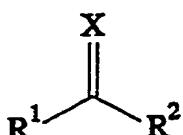
(V)

45

wobei X eine NR'''-Gruppe, Sauerstoff und/oder Schwefel sein kann, wobei R''' eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkoxygruppe, Wasserstoff oder eine Hydroxylgruppe sein kann.

Die obige Definition umfaßt alle organischen Verbindungen, die mindestens eine Kohlenstoff-Heteroatom-Doppelbindung aufweisen, wie z. B. Aldehyde, Ketone sowie die entsprechenden Thioverbindungen und Imine, die durch folgende allgemeine Formel (E) dargestellt werden können

50



(E)

55

60

wobei X, R¹ und R² wie oben definiert sind und darüber hinaus auch aliphatische oder aromatische, gesättigte oder ungesättigte Carbonsäurederivate, die dann die Struktur R¹COOR² besitzen, wobei R¹ und R² wieder wie oben definiert sind.

Organische Verbindungen, die die Struktureinheit (VI) aufweisen:

65



Die obige Definition umfaßt alle organischen Verbindungen, die mindestens eine C—N-Dreifachbindung

aufweisen, wie z. B. Dinitrile und Mononitrile, wobei sich letztere durch folgende allgemeine Formel (F) darstellen lassen

5  $R^1-C\equiv N$  (F)

wobei  $R^1$  wie oben definiert ist.

Organische Verbindungen, die die Struktureinheit (VII) aufweisen:

10  $C-X^2-O_xR^2y$  (VII)

Die obige Definition umfaßt alle organischen Verbindungen, die mindestens eine Bindung des obigen Typs aufweisen, d. h. alle Heterocarbonyl-analogen Verbindungen des obigen Typs, wobei insbesondere Nitro- und Nitrosoverbindungen zu nennen sind, wobei diese Heterocarbonyl-analogen Verbindungen durch die allgemeine Formel (G) dargestellt werden können

15  $R^1-X^2-O_xR^2y$  (G)

wobei

$R^1$  und  $R^2$  wie oben definiert sind,

20  $X^2$  Stickstoff, Phosphor oder Schwefel ist,

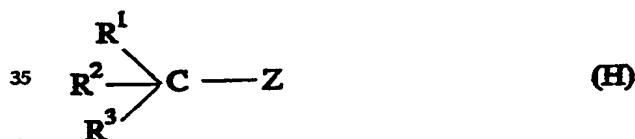
$x$  eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und  $y$  0 oder 1 ist.

Organische Verbindungen, die die Struktureinheit (VIII) aufweisen

25  $C-Z$  (VIII)

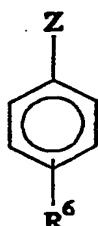
wobei  $Z$  Fluor, Chlor, Brom, Iod und/oder eine Alkoxygruppe ist.

Die obige Definition umfaßt alle organischen Verbindungen, die Halogenatome wie oben definiert oder eine Oxyalkylgruppe aufweisen, wie z. B. gesättigte Kohlenwasserstoffe oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die durch mindestens eine der oben genannten Gruppen substituiert sind und beispielsweise durch die folgenden 30 beiden allgemeinen Formeln (H) und (I) dargestellt werden können



40

45



(I)

50

worin

$R^1$  bis  $R^3$  und  $Z$  wie oben definiert sind, und

$R^6$  wie oben für  $R^1$  bis  $R^4$  definiert ist und darüber hinaus eine Formiat-, Trifluoracetat-, Mesylat- und Tosylatgruppe sein kann.

55 Im einzelnen können die folgenden Verbindungsklassen bzw. Verbindungen umgesetzt werden:

Ungesättigte acyclische Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Doppel- und/oder Dreifachbindung entsprechend obigen Strukturen (I) und (H), die zu den entsprechenden gesättigten Verbindungen bzw., sofern die Edukte mehr als eine C-C-Doppelbindung und/oder mindestens eine C-C-Dreifachbindung aufweisen, auch zu den entsprechenden Verbindungen, die mindestens eine Doppelbindung weniger aufweisen als die Edukte, bzw. anstelle einer Dreifachbindung eine Doppelbindung aufweisen, umgesetzt werden können.

65 1. Zu nennen sind dabei insbesondere Alkene mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 und insbesondere 2 bis 6 C-Atomen, wie z. B. Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, 1-Penten, 2-Penten, 3-Penten, 2-Methyl-1-butene, 3-Methyl-1-butene, 2-Methyl-2-butene, 1-Hexen, 2-Hexen, 3-Hexen, 1-Hepten, 2-Hepten, 3-Hepten, 1-Octen, 2-Octen, 3-Octen, 4-Octen, 1-Nonen, 2-Nonen, 3-Nonen, 4-Nonen, 1-Decen, 2-Decen, 3-Decen, 4-Decen, 5-Decen, 1-Undecen, 5-Undecen, 1-Dodecen, 6-Dodecen, 1-Tridecen, 1-Traidecen, 1-Pentadecen, 1-Hexadecen, 1-Heptadecen und Tetrahydrogranylaceton.

Alkine mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 und insbesondere 2 bis 6 C-Atome, wie zum Beispiel Acetylen, Propin, Butin, Pentin, 3-Methyl-1-butan, Hexin, Heptin, Octin, Nonin, Decin, Undecin, Dodecin, Tridecin, Tetradecin, Pentadecin, Hexadecin, Heptadecin, Methylbutinol, Dehydrolinalool, Hydrodehydrolinalool und 1,4-Butindiol.

Polyene und Polyine mit 4 bis 20, vorzugsweise 4 bis 10 C-Atomen, wie zum Beispiel Butadien, Butadiin, 1,3-, 1,4-Pentadien, Penta dien, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 2,4-Hexadien, Hexadiin, 1,3,5-Hexatrien, 1,3-, 2,4-, 1,6-Heptadien und 1,3-, 1,7-, 2,4-, 3,5-Octadien.

2. Ungesättigte monocyclische Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Doppel- und/oder Dreifachbindung.

Zu nennen sind dabei insbesondere Cycloalkene mit 5 bis 20, vorzugsweise 5 bis 10 C-Atomen, wie zum Beispiel Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cyclopentadien, Cyclohexadien, Cycloheptatrien, Cyclocatetraen und 4-Vinylcyclohexen.

Cycloalkine mit 6 bis 20 C-Atomen, wie z. B. Cycloheptin und Cyclooctadien; monocyclische Aromaten mit 6 bis 12 C-Atomen, wie zum Beispiel Benzol, Toluol, 1,2-, 1,3-, 1,4-Xylool, 1,2,4-, 1,3,5-, 1,2,3-Trimethylbenzol, Ethylbenzol, 1-Ethyl-3-methylbenzol, Cumol, Styrol, Stilben sowie Divinylbenzol.

3. Ungesättigte polycyclische Kohlenwasserstoffe mit 8 bis 20 C-Atomen, wie zum Beispiel Pentalen, Inden, Naphthalin, Azulen, Heptalen, Biphenylen, *as*-Indacen, *s*-Indacen, Acenaphthylen, Fluoren, Phenalen, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Acephenantrylen, Aceanthrylen, Triphenylen, Pyren, Chrysene, Naphthacen, Pleiaden, Picen, Perylen und Pentaphen.

4. ungesättigte polycyclische Kohlenwasserstoffe mit 8 bis 20 C-Atomen, die über Einfach- oder Doppelbindungen miteinander verknüpft sind, wie zum Beispiel Biphenyl, 1,2'-Binaphthyl, sowie *o*- und *p*-Terphenyl.

5. Ungesättigte heterocyclische Systeme mit Einheiten gemäß obiger Struktur (IV) mit 5 bis 12 Gliedern, die 1 bis 3 Stickstoffatome und/oder Sauerstoff- oder Schwefelatome und mindestens eine C-C-Doppelbindung im Ring aufweisen, die zu den entsprechenden heterocyclischen Verbindungen, die mindestens eine C-C-Doppelbindung weniger als das Edukt aufweisen, und ggf. zu den entsprechenden gesättigten heterocyclischen Verbindungen umgesetzt werden können, wie zum Beispiel Thiophen, Benzo[b]thiophen, Dibenzo[b,d]thiophen, Thianthren, Pyrane, wie z. B. 2H-Pyran oder 4H-Pyran, Furan, 1,4- und 1,3-Dihydrofuran, Benzofuran und Isobenzofuran, 4aH-Isochromen, Xanthen, 1H-Xanthen, Phenoxathiin, Pyrrol, 2H-Pyrrol, Imidazol, 4H-Imidazol, Pyrazol, 4H-Pyrazol, Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, Indolizin, Isoindol, 3aH-Isoindol, Indol, 3aH-Indol, Indazol, 5H-Indazol, Purin, 4H-Chinolizin, Chinolin, Isochinolin, Phthalazin, 1,8-Naphthyridin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, Pteridin, Carbazol, 8aH-Carbazol,  $\beta$ -Carbolin, Phenanthridin, Acridin, Perimidin, 1,7-Phenanthrolin, Phenazin, Phenarsazin, Phenothiazin, Phenoxazin, Oxazol, Isoxazol, Phosphindol, Thiazol, Isothiazol, Furazan, Phosphinolin, Chroman, Isochroman, 2-, 3-Pyrrolin, 2-, 4-Imidazolin, 2-, 3-Pyrazolin, Indolin, Isoindolin, Phosphindolin, 1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,4-, 1,2,5-Oxadiazol, 1,2,3-, 1,2,4-, 1,3,4-, 1,2,5-Thiadiazol und 1,2,3-, 1,2,4-, und 1,3,5-Triazin.

6. Organische Verbindungen mit mindestens einer Doppelbindung zwischen einem Kohlenstoffatom und einem von Kohlenstoff verschiedenen Atom, das ausgewählt wird unter Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff und Schwefel, wie oben als Struktur (V) definiert, wobei N und P wie oben definiert selbst wiederum substituiert sein können, die zu den entsprechenden hydrierten Verbindungen umgesetzt werden können, wobei insbesondere Carbonylverbindungen mit 2 bis 20 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen und insbesondere 2 bis 6 C-Atomen wie z. B. aliphatische und aromatische Aldehyde, wie z. B. Acetaldehyd, Propionaldehyd, *n*-Butyraldehyd, Valeraldehyd, Caproaldehyd, Heptaldehyd, Phenylacetaldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd, Benzaldehyd, *o*-, *m*-, *p*-Tolualdehyd, Salicylaldehyd, Zimtaldehyd, *o*-, *m*-, *p*-Anisaldehyd, Nicotinaldehyd, Furfural, Glyceraldehyd, Glycolaldehyd, Citral, Vanillin, Piperonal, Glyoxal, Malonaldehyd, Succinaldehyd, Glutaraldehyd, Adipaldehyd, Phthalaldehyd, Isophthalaldehyd und Terephthalaldehyd;

Ketone, wie z. B. Aceton, Methylethylketon, 2-Pentanon, 3-Pentanon, 2-Hexanon, 3-Hexanon, Methylisobutylketon, Cyclohexenon, Acetophenon, Propiophenon, Benzophenon, Benzalacetone, Dibenzalacetone, Benzalacetophenon, 2,3-Butandion, 2,4-Pentandion, 2,5-Hexandion, Desoxybenzoin, Chalkon, Benzil, 2,2'-Furil, 2,2'-Furoin, Acetoin, Benzoin, Anthron und Phenanthron;

gesättigte und ungesättigte aliphatische und aromatische Mono- und Dicarbonsäuren mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, weiter bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie zum Beispiel Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinäure, Acrylsäure, Propiolsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure und Ölsäure, Cyclohexancarbonsäure, Benzoësäure, Phenylessigsäure, *o*-, *m*-, *p*-Toluoylsäure, *o*-, *p*-Chlorbenzoësäure, *o*-, *p*-Nitrobenzoësäure, Salicylsäure, Phthalsäure, Naphthoësäure, Zimtsäure, Nicotinsäure, sowie substituierte acyclische und cyclische Carbonsäuren, wie z. B. Milchsäure, Äpfelsäure, Mandelsäure, Salicylsäure, Anissäure, Vanillinsäure, Veratrumsäure,

Oxocarbonsäuren, wie z. B. Glyoxylsäure, Brenztraubensäure, Acetessigsäure, Lävulinsäure;  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren, d. h. alle  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren, wie z. B. Alanin, Arginin, Cystein, Prolin, Tryptophan, Tyrosin und Glutamin,

aber auch andere Aminocarbonsäuren, wie z. B. Hippursäure, Anthranilsäure, Carbaminsäure, Carbazinsäure, Hydantoinsäure, Aminohexansäure, und 3- und 4-Aminobenzoësäure;

gesättigte und ungesättigte Dicarbonsäuren, mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, und Sorbinsäure, sowie Ester der oben genannten Carbonsäuren, wobei insbesondere die Methyl-, Ethyl- und Ethylhexylester zu nennen sind.

7. Organische Verbindungen mit Einheiten gemäß Struktur (VI), also Mono- und Dinitrile mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, weiter bevorzugt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, die zu den entsprechenden Iminen, Aminen bzw. Aminonitriilen und Diaminen umgesetzt werden können. Dabei sind insbesondere die folgenden Nitrile zu nennen:

Acetonitril, Propionitril, Butyronitril, Stearinsäurenitril, Acrylnitril, Methacrylnitril, Isocrotonsäurenitril, 3-Butennitril, Propinnitril, 3-Butinnitril, 2,3 -Butadiennitril, Glutarsäuredinitril, Maleinsäuredinitril, Fumarsäuredinitril, Adipodinitril, 2-Hexen-1,6-dinitril, 3-Hexen-1,6-dinitril, Methantricarbonitril, Phthalodinitril, Terephthalsäuredinitril, 1,6-Dicyanohexan und 1,8-Dicyanoctan.

8. Heterocarbonylanaloge Verbindungen mit mindestens einer Einheit der oben stehend definierten Struktur (VII), wobei insbesondere Nitro- und Nitrosoverbindungen zu nennen sind, die jeweils zu den entsprechenden reduzierten Verbindungen, wie z. B. Aminen umgesetzt werden können.

Insbesondere sind dabei aliphatische oder aromatische, gesättigte oder ungesättigte, acyclische oder cyclische Nitro- und Nitrosoverbindungen mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, insbesondere 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Nitrosomethan, Nitrosobenzol, 4-Nitrosophenol, 4-Nitroso-N,N-dimethylanilin und 1-Nitrosonaphthalin, Nitromethan, Nitroethan, 1-Nitropropan, 2-Nitropropan, 1-Nitrobutan, 2-Nitrobutan, 1-Nitro-2-methylpropan, 2-Nitro-2-methylpropan, Nitrobenzol, m-, o- und p-Dinitrobenzol, 2,4- und 2,6-Dinitrotoluol, o-, m- und p-Nitrotoluol, 1- und 2-Nitronaphthalin, 1,5- und 1,8-Dinitronaphthalin, 1,2-Dimethyl-4-nitrobenzol, 1,3-Dimethyl-2-nitrobenzol, 2,4-Dimethyl-1-nitrobenzol, 1,3-Dimethyl-4-nitrobenzol, 1,4-Dimethyl-2,3-dinitrobenzol, 1,4-Dimethyl-2,5-dinitrobenzol und 2,5-Dimethyl-1,3-dinitrobenzol, o-, m- und p-Chlornitrobenzol, 1,2-Dichlor-4-nitrobenzol, 1,4-Dichlor-2-nitrobenzol, 2,4-Dichlor-1-nitrobenzol und 1,2-Dichlor-3-nitrobenzol, 2-Chlor-1,3-dinitrobenzol, 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol, 2,4,5-Trichlor-1-nitrobenzol, 1,2,4-Trichlor-3,5-dinitrobenzol, Pentachlornitrobenzol, 2-Chlor-4-nitrotoluol, 4-Chlor-2-nitrotoluol, 2-Chlor-6-nitrotoluol, 3-Chlor-4-nitrotoluol, 4-Chlor-3-nitrotoluol, Nitrostyrol, 1-(2'-Furyl)-2-nitroethanol und Dinitropolyisobuten.

o-, m-, p-Nitroanilin, 2,4-, 2,6-Dinitroanilin, 2-Methyl-3-nitroanilin, 2-Methyl-4-nitroanilin, 2-Methyl-5-nitroanilin, 2-Methyl-6-nitroanilin, 3-Methyl-4-nitroanilin, 3-Methyl-5-nitroanilin, 3-Methyl-6-nitroanilin, 4-Methyl-2-nitroanilin, 4-Methyl-3-nitroanilin, 3-Chlor-2-nitroanilin, 4-Chlor-2-nitroanilin, 5-Chlor-2-nitroanilin, 2-Chlor-6-nitroanilin, 2-Chlor-3-nitroanilin, 4-Chlor-3-nitroanilin, 3-Chlor-5-nitroanilin, 2-Chlor-5-nitroanilin, 2-Chlor-4-nitroanilin, 3-Chlor-4-nitroanilin, o-, p- und m-Nitrophenol, 5-Nitro-o-cresol, 4-Nitro-m-cresol, 2-Nitro-p-cresol, 3-Nitro-p-cresol, 4,6-Dinitro-o-cresol und 2,6-Dinitro-p-cresol.

9. Halogenhaltige aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Verbindungen, die durch eine Alkoxygruppe substituiert sind, (wie oben definiert als Struktur VIII, bzw. Formeln G und H), die zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen reduziert werden können.

Als Edukte sind dabei insbesondere Verbindungen mit 2 bis 20 C-Atomen und 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 3 Halogenatomen, vorzugsweise Chlor, Fluor, Brom oder Iod, weiter bevorzugt Chlor, Fluor, Brom und insbesondere Chlor und Brom, wie z. B. Brombenzol und Trichlorethylen, aber selbstverständlich auch alle mit einem oder mehreren der o.g. Halogenatomen oder einer Alkoxygruppe substituierten, unter den Punkten 1. bis 7. genannten Verbindungen zu nennen.

10. Weiterhin können natürliche und synthetische Farbstoffe, wie sie z. B. in "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", 4. Aufl. (1976), Bd 11, S. 99—144 ausführlich beschrieben sind, wobei insbesondere Carotinoide, wie z. B. Astaxanthin, Carotin, Chinon-Farbstoffe, wie z. B. Dianthronyl, Alkannin, Carminsäure, 1,8-Dihydroxy-3-methyl-anthrachinon, Krapp-Farbstoffe, wie z. B. 1,2-, 1,3- und 1,4-Dihydroxyanthrachinon, 1,2,4-Trihydroxyanthrachinon, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-anthrachinon und 1,2-Dihydroxy-1-methoxy-anthrachinon, indigoide Farbstoffe, wie z. B. synthetischer oder natürlicher Indigo, Indigotin, Amyl und 6,6'-Dibrom-Indigo, Pyron-Farbstoffe, wie z. B. Flavon, Isoflavon und Flavanon zu nennen sind.

Insbesondere bevorzugt wird das erfundungsgemäße Verfahren zu folgenden Umsetzungen verwendet:

50 1. Umsetzung von Dinitrilen gesättigter aliphatischer Dicarbonsäuren zum entsprechenden Aminonitril, wie z. B. die selektive Umsetzung von Adipodinitril zum Aminocapronitril unter weitgehender Vermeidung der vollständigen Reduktion zum Hexamethylendiamin.

Für diese Art der Umsetzungen eignen sich insbesondere folgende die kathodisch polarisierte Schicht bildende Materialien:

55 Raney-Ni, Raney-Co und Pd/C, wobei im neutralen bis basischen Medium gearbeitet wird (pH-Wert 7 bis 14).

2. Ferner können auch Dinitrile aromatischer Carbonsäuren zu den entsprechenden Aminonitriilen umgesetzt werden, wie z. B. Phthalodinitril zu 2-Aminobenzonitril, wobei hier insbesondere folgende die kathodisch polarisierte Schicht bildende Materialien zur Anwendung kommen:

60 Raney-Ni, Raney-Co, wobei ebenfalls im neutralen bis basischen Medium gearbeitet wird.

3. Umsetzung von aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuredinitrilen zu den entsprechenden Diaminen, wie z. B. die Umsetzung von Adipodinitril zum Hexamethylendiamin.

65 Diese Umsetzung wird vorzugsweise mit den unter 1. definierten die kathodisch polarisierte Schicht bildende Materialien (Dinitrile aliphatischer Carbonsäuren) bzw. den unter 2. definierten die kathodisch polarisierte Schicht bildende Materialien (Dinitrile aromatischer Carbonsäuren) durchgeführt, wobei jeweils unter den in 1. bzw. 2. angegebenen Bedingungen umgesetzt wird.

4. Umsetzung von Imino-Isophoronnitril zum Isophorondiamin.

Hier wird mit den gleichen die kathodisch polarisierte Schicht bildenden Materialien und unter den gleichen

Bedingungen, wie unter 1. definiert, gearbeitet.

5. Umsetzung von aromatischen Dinitroverbindungen zu den entsprechenden Diaminoverbindungen, wie z. B. die Umsetzung von Dinitrotoluol zu Diaminotoluol

Hierzu werden bevorzugt folgende die kathodisch polarisierte Schicht bildende Materialien verwendet:

Raney-Ni und Pd/C, wobei in ungefähr neutralem Medium (pH-Wert 5 bis 7) gearbeitet wird.

6. Umsetzung von aromatischen Aminocarbonsäuren zu den entsprechenden Aminohydroxyderivaten, wie z. B. die Umsetzung von 2-Aminobenzoësäure zu 2-Aminobenzylalkohol, wobei bei dieser Art von Umsetzung insbesondere die folgenden die kathodisch polarisierte Schicht bildenden Materialien zur Anwendung kommen:

Cu-Katalysatoren, wie z. B. Cu/C, wobei im sauren Medium (pH-Wert 0 bis 7) gearbeitet wird.

7. Umsetzung von natürlichen und synthetischen Farbstoffen zu Verbindungen, die an einer oder mehreren C-C-Doppelbindungen hydriert werden, wie z. B. die Umsetzung von Indigo zu Leukoindigo und 1,4-Dihydroxyanthrachinon zu 1,4-Dihydroxy-2,3-dihydroanthrachinon, wobei insbesondere die folgenden die kathodisch polarisierte Schicht bildenden Materialien zum Einsatz kommen:

Pd/C, Pt/C, Rh/C und Ru/C, wobei im sauren Medium gearbeitet wird.

## BEISPIELE

### Beispiel 1

In einer geteilten Zelle mit einer Anoden- und Kathodenfläche von jeweils  $100 \text{ cm}^2$  wurde eine Filterplatte, bespannt mit einem  $50 \mu\text{m}$ -Köpertressengewebe aus Edelstahl-Werkstoff-Nr. 1.4571 als Kathode eingebaut. Über eine gesonderte Filtraleitung kann das Filtrat aus einem Hohlraum unter dem Filtergewebe abgeführt werden.

Als Anode wurde eine mit Ta/Ir-Mischoxid beschichtete Titananode für Sauerstoffentwicklung eingesetzt. Als Trennmedium diente eine Nafion-324-Kationenaustauschermembran (Handelsprodukt der Fa. Du Pont). Die geteilte Zelle wurde in eine Zweikreis-Elektrolyseapparatur mit Pumpenkreisläufen eingebaut.

Die Umsetzung wurde in folgender Reihenfolge diskontinuierlich durchgeführt:

Es wurden 1100 g 5%-ige wässrige Schwefelsäure als Anolyt eingesetzt.

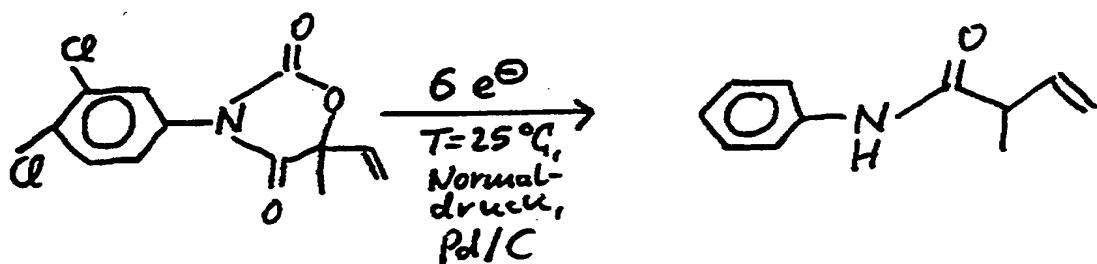
Der Katholyt wurde hergestellt, indem 5 g Vinclozolin [(RS)-3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyl-5-vinyl-oxazolin-2,4-dion] in einem Gemisch bestehend aus 500 g Wasser, 375 g Methanol, 375 g iso-Butanol und 65 g Essigsäure gelöst wurden. Vom Katholytansatz wurden 1200 g in den Kathodenkreislauf gefüllt.

Nach titrimetrischer Bestimmung ist der Katholytansatz vor der Reaktion chloridfrei.

In den umlaufenden Katholytkreislauf wurde bei geschlossenem Filtratablauf 15 g Graphitpulver zugesetzt und im Umlauf dispergiert. Das Anschwemmen erfolgte, indem der Katholytumlauf geschlossen und der Filtratablauf geöffnet wurde. Der Druck im Kathodenraum stieg auf  $4 \times 10^5 \text{ Pa}$  an, und der Filtratdurchsatz betrug 12 l/h. In der gleichen Weise wurden danach 5 g Katalysator (Degussa Typ E101N/D, 10% Pd auf Kohle) zusätzlich angeschwemmt. Anschließend wurde 30 min lang ein Gleichstrom von 20 A aufgeprägt, der eine Zellspannung von anfangs 35 V bis zu 7,5 V bei Versuchsende erforderte.

Nach titrimetrischer Bestimmung wurden 850 ppm Chlorid im Reaktionsaustrag nachgewiesen, das entspricht einem Umsatz von 90%.

Eine gaschromatographische Auswertung des erhaltenen Produkts bestätigte folgende Umsetzung:



### Beispiel 2

Das nun folgende Beispiel, das die Reduktion von Adipodinitril (ADN) zu Hexamethylenediamin (HDA) betrifft, sowie die sich daran anschließenden Beispiele wurden in folgender Apparatur durchgeführt.

Elektrolysezelle: geteilte Elektrolysezelle vom Durchflußtyp

Membran: Nafion-324

Anode: DeNora DSA (Anodenfläche:  $100 \text{ cm}^2$ )

Kathode: Panzertresse aus Edelstahl-Werkstoff-Nr. 1.4571 (Kathodenfläche:  $100 \text{ cm}^2$ , Porenweite:  $50 \mu\text{m}$ )

Durchfluß: ungefähr 20 l/h durch die Kathode.

Es wurden 1200 g 2%-ige Schwefelsäure als Anolyt eingesetzt.

Der Katholyt bestand aus einem Gemisch aus 693 g Methanol, 330 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 22 g NaOH, 55 g Adipodinitril

(0,509 mol) und 7,5 g Raney-Nickel (BASF H<sub>1</sub>-50).

Die Umsetzung wurde wie folgt durchgeführt:

Zunächst wurden die beiden Zellkompartimente befüllt und anschließend das Raney-Nickel innerhalb von 10 min an die obige Kathode geschwemmt.

Anschließend wurde die Elektrolyse bei einer Temperatur zwischen 30 und 40°C mit einer Stromdichte von 1000 A/m<sup>2</sup> bei Normaldruck durchgeführt. Die Elektrolyse wurde nach 8,5 F/m 1 ADN abgebrochen. Nach Abtrennung der NaOH durch Elektrolyse wurde das Produkt destillativ isoliert. Es wurden 56 g (95% bezogen auf die eingesetzte Menge an ADN) Hexamethylendiamin erhalten.

### Beispiel 3

Unter Verwendung der gleichen Reaktionsapparatur, des gleichen Anolyten und gleichen Katholyten wie in Beispiel 2 wurde Adipodinitril zu 6-Aminocapronitril (ACN) umgesetzt, wobei die Herstellung der Kathode und die Elektrolyse in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt wurden, wobei jedoch die Elektrolyse bereits nach 4 F/mol ADN abgebrochen wurde. Nach Abtrennung der NaOH und anschließender Destillation wurden 38,7 g (0,34 mol, 68% bezogen auf ADN) Aminocapronitril, 16% Hexamethylendiamin und 14% ADN isoliert. Die Selektivitäten betrugen 79% für Aminocapronitril und 18,6% für Hexamethylendiamin.

### Beispiel 4

Die nun folgende Umsetzung wurde unter Verwendung der gleichen Vorrichtung und unter Verwendung des gleichen Anolyten wie in Beispiel 2 durchgeführt. Als Katholyt wurde ein Gemisch aus 110 g (0,92 mol) Acetophenon, 638 g Methanol, 330 g Wasser, 22 g NaOH und 7,5 g Raney-Nickel verwendet.

Die Herstellung der Kathode und die Umsetzung wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt, wobei die Elektrolyse jedoch nach 2,3 F/mol Acetophenon abgebrochen wurde.

Nach Verdünnen mit Wasser (1 l) wurde das Produkt durch Extraktion mit 5 × 200 ml MTBE (tert-Butylmethylether), Eindampfen und Destillation isoliert, und es wurden 101,3 g (Ausbeute: 90% bezogen auf Acetophenon) 1-Phenylethanol erhalten.

### Beispiel 5

Die Reduktion von 2-Cyclohexanon zum Cyclohexanol wurde unter Verwendung der gleichen Vorrichtung und des gleichen Anolyten wie in Beispiel 2 durchgeführt. Als Katholyt wurde ein Gemisch aus 737 g Methanol, 330 g Wasser, 11 g NaOH, 22 g 2-Cyclohexanon und 7,5 g Raney-Nickel verwendet. Die Umsetzung wurde wie in Beispiel 2 durchgeführt, wobei jedoch die Elektrolyse nach 6 F/mol 2-Cyclohexanon abgebrochen wurde. Der erhaltene Austrag wurde destillativ auf 270 g eingeengt, mit 500 ml Wasser verdünnt und mit 5 × 200 ml MTBE extrahiert. Anschließend wurde die organische Phase destilliert, und es wurden 21,7 g Cyclohexanon erhalten, was einer Ausbeute von 95% bezogen auf 2-Cyclohexanon entspricht.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Reduktion einer organischen Verbindung durch in Kontakt bringen einer organischen Verbindung mit einer Kathode, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode einen Träger aus einem elektrisch leitfähigen Material und eine darauf in situ durch Anschwemmen gebildete, elektrisch leitfähige, kathodisch polarisierte Schicht umfaßt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kathodisch polarisierte Schicht mindestens ein Metall, mindestens ein leitfähiges Metalloxid oder mindestens ein kohleartiges Material, oder Gemische aus zweien oder mehr davon enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die kathodisch polarisierte Schicht ein Metall der I, II oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems, jeweils als freies Metall, leitfähiges Metall-oxid, oder als Gemisch aus zweien oder mehr davon, enthält.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die kathodisch polarisierte Schicht mindestens ein Metall, oder mindestens ein leitfähiges Metalloxid, oder Gemische aus zweien oder mehr davon, jeweils auf Aktivkohle aufgebracht, enthält.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die kathodisch polarisierte Schicht Raney-Nickel, Raney-Cobalt, Raney-Silber oder Raney-Eisen enthält.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus elektrisch leitfähigem Material mit durchlässigen Poren durchsetzt ist.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine organische Verbindung reduziert wird, die mindestens eine der folgenden reduzierbaren Gruppen oder Bindungen aufweist:

C—C-Doppelbindungen, C—C-Dreifachbindungen, aromatische C—C-Verknüpfungen, Carbonylgruppen, Thiocabonylgruppen, Carboxylgruppen, Estergruppen, C—N-Dreifachbindungen, C—N-Doppelbindun- gen, aromatische C—N-Verknüpfungen, Nitrogruppen, Nitrosogruppen, C-Halogen-Einfachbindungen.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine organische Verbindung reduziert wird, ausgewählt aus einer Gruppe enthaltend:

Nitrile, Dinitrile, Nitro-, Dinitroverbindungen, gesättigte und ungesättigte Ketone, Aminocarbonsäuren.